

PCT

E P



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔PCT 18 条、PCT 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 TH 2 5 1	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 0 7 7 6	国際出願日 (日.月.年) 2 2 . 0 2 . 9 9	優先日 (日.月.年) 2 4 . 0 2 . 9 8	
出願人 (氏名又は名称) 大豊工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸. F16C33/12, F16C33/20, C22C9/02, C23C10/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸. F16C33/12, F16C33/20, C22C9/02, C23C10/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 09-249924, A (大豊工業株式会社), 22. 9 月. 1997 (22. 09. 97), 第5頁右欄24行目-39行 目, 第6頁右欄28行目-42行目 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P, 09-125176, A (大豊工業株式会社), 13. 5 月. 1997 (13. 05. 97), 第4頁左欄9行目-28行目 & WO, 9715695, A1 & GB, 2312679, A1	1-7
Y	EP, 0795693, A2 (TAIHO KOGYO CO LTD), 17. 9 月. 1997 (17. 09. 97)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 99

国際調査報告の発送日

08.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小谷 一郎

3W

9823

電話番号 03-3581-1101 内線 3366

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 08-165420, A (大豊工業株式会社), 25. 6 月. 1996 (25. 06. 96), 第3頁右欄2行目-6行目, 第3頁右欄27行目-31行目 (ファミリーなし)	3-7

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6

F16C 33/12, 33/20, C22C 9/02, C23C
10/28

A1

(11) 国際公開番号

WO99/43963

(43) 国際公開日

1999年9月2日(02.09.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/00776

(22) 国際出願日

1999年2月22日(22.02.99)

(30) 優先権データ

特願平10/41750

1998年2月24日(24.02.98)

JP

(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

大豊工業株式会社(TAIHO KOGYO CO., LTD.)(JP/JP)

〒471-8502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 Aichi, (JP)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

金山 弘(KANAYAMA, Hiroshi)(JP/JP)

川上真也(KAWAKAMI, Shinya)(JP/JP)

富川貴志(TOMIKAWA, Takashi)(JP/JP)

神谷荘司(KAMIYA, Soji)(JP/JP)

〒471-8502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地
大豊工業株式会社内 Aichi, (JP)

(74) 代理人

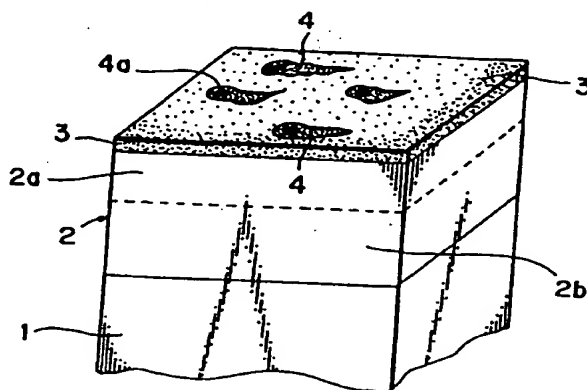
弁理士 村井卓雄(MURAI, Takuo)

〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目26番11号

浜田ビル3階 Tokyo, (JP)

(54)Title: SLIDING BEARING FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54)発明の名称 内燃機関用すべり軸受



(57) Abstract

A sliding bearing being improved in resistance to seizure under a high bearing pressure condition, the bearing having a lining of a copper alloy in which Ag and Sn are preset as additive metals in solid solution state and form a hexagonal compound or an eutectic between themselves or with Cu. The improved bearing has a back metal having, adhered thereon, a copper alloy wherein 0.1 to 2 wt.% of Ag and 1 to 10 wt.% of Sn are present as essential metal components and the residue is composed essentially of Cu, and a surface obtained by covering a roughened surface, which is positioned on the opposite side to said back metal of copper alloy and has a roughness (R_z) of about 0.5 to about 10 μm , with an overlay of a thermosetting resin, such as a polyimide resin, a polyamideimide resin, an epoxy resin and a phenol resin, containing MoS_2 in an amount of 55 to 90 wt.%.

(57)要約

銅合金への固溶状態の添加元素であるAg, Snが、軸受摺動中に、摺動面に添加元素どうしのあるいはCuとの六方晶化合物もしくは共晶を形成する銅合金をライニングとするすべり軸受の高面圧条件下での耐焼付性を向上する。

Ag 0.1~2重量%及びSn 1~10重量%を必須元素として含有し、残部が実質的にCuからなる銅合金を裏金に接着し、該銅合金の裏金と反対側に位置する粗さ(R_a)約0.5~約10μmの粗面化面をMoS₂を55~95重量%含有するポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂及び/又はフェノール樹脂熱硬化性樹脂オーバレイで被覆する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	SD スーダン
AL アルバニア	EES エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE ギルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	共和国	TR トルコ
CA カナダ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CF 中央アフリカ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	IE アイルランド	MN モリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CN 中国	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CR コスタ・リカ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KG キルギスタン	PL ポーランド	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KR 韓国	RO ルーマニア	
DK デンマーク		RU ロシア	

明 細 書

内燃機関用すべり軸受

5 技術分野

本発明は、内燃機関用すべり軸受に関するものであり、より詳しく述べるならば、オーバーレイを施した銅系軸受合金よりなるすべり軸受に関するものである。

10 背景技術

本出願人は、(1) 特開平9-249, 924号公報及び(2) 欧州特許出願公開公報0795693A2号において、従来内燃機関用すべり軸受合金に多用されてきたケルメットの性能を著しく凌駕する特定組織を有する銅合金を提案した。(1)の公報で提案された合金は、

- 15 Ag, Sn, Sb, In, Mn, Fe, Bi, Zn, Ni及び/又はCrをCuマトリックスに固溶し、これらの元素からなるあるいはこれらの元素を含む二次相が実質的に形成されていない銅合金である。同じく、(2)で提案されたすべり軸受は、オーバーレイが初期なじみにより部分的に摩滅して表出された銅合金摺動面が、少なくとも部分的に、上
- 20 記Agなどの元素が濃縮した銅合金表層よりなり、この銅合金表層と連続する銅合金バルク部は、少なくとも該銅合金表層との界面及びその近傍において上記Ag等の元素を固溶し、かつこれらの元素からなるもしくはこれらの元素を含む二次相が実質的に形成されていない固溶体からなるすべり軸受である。

- 25 前掲公報(2)で提案されたすべり軸受は、Ag, Sn, Sb, In, Al, Mg及び/又はCdを含有し、残部が実質的にCuからなる銅合金を裏金に接着してなり、少なくとも摺動面近傍においてAgなどがCuマトリックスに固溶され、Agなどの二次相が実質的に形成さ

れていず、かつ相手軸との摺動面にAgなどどうしのもしくはAgなどとCuとの六方晶化合物もしくはAgなどと硫黄や酸素との化合物あるいは共晶を含む相が形成されているものである。

- 5 これらの公報(1), (2)で提案されたすべり軸受においては、銅合金の耐焼付性が優れているために、オーバーレイは必要ではないか、あるいは極薄いもので十分になった。

ところで、すべり軸受が高い面圧で使用されると、軸が数ミクロンたわみ、この結果すべり軸受は局部的に面圧が高くなる部分で焼付が起こり易くなる。面圧の面から制限されるすべり軸受の寿命は、従来の最も
10 一般的なケルメット軸受(ライニング厚さ=0.2mm, Niバリアー=2 μ m, Pb系オーバーレイ=20 μ m)では面圧7. MPaの条件にて100万kmである。なお、面圧70MPaは4000~8000ccの排気量をもつ過給機付きエンジンに相当する。

- 前掲公報(1), (2)で提案されたすべり軸受合金ではこの面圧を
15 凌駕することが期待される。しかしながら、前掲公報(1), (2)においては高い面圧で使用されるすべり軸受のオーバーレイとしてはどのようなものが最適であるかの考察はなされていなかったため、本発明者らは各種オーバーレイにつき試験し、従来より高い面圧条件でも使用することができる内燃機関用すべり軸受を提供することを目的に開発を行っ
20 た。

発明の開示

- 本発明に係る内燃機関用すべり軸受は、Ag 0.1~2重量%及び
Sn 1~10重量%を必須元素として含有し、残部が実質的にCuから
25 なる銅合金を裏金に接着し、銅合金の裏金と反対側に位置する粗さ(R_z)約0.5~約10 μ mの粗面化面をMoS₂を55~95重量%含有するポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂からなる群より選択された少なくとも1種の熱硬化性樹

- 脂で被覆してなり、銅合金の少なくとも摺動面近傍においてA g及びS nがC uマトリックス中に固溶され、これらの元素が二次相を実質的に形成していず、かつ前記A g及びS nの濃縮層、あるいはこれらの元素どうしもしくはこれらの元素とC uとの六方晶化合物もしくは共晶を含有する層が、摺動面のうち少なくとも相手軸と直接摺動する面に形成されていることを特徴とする。さらに、このすべり軸受の実施態様においては、銅合金が、S b, I n, A l, M g及びC dからなる群より選択される少なくとも1種の添加元素を10重量%以下含有し、銅合金の少なくとも摺動面近傍において必須元素及び添加元素がC uマトリックス中に固溶され、これらの元素が二次相を実質的に形成していず、かつ前記必須元素及び添加元素の濃縮層あるいは、これらの元素どうしもしくはこれらの元素とC uとの六方晶化合物もしくは共晶を含有する層が、摺動面のうち少なくとも相手軸と直接摺動する面に形成されている内燃機関用すべり軸受が提供される。
- 15 以下、本発明を詳しく説明する。

先ず、本発明で使用される銅合金につき説明する。この銅合金は本出願人による前掲公報(1)及び(2)に基いており、具体的には、C uマトリックスに固溶している特定の添加元素は、摩擦熱の発生やライニング表面組織の変化と並行してライニング表面に移動して、部分的に添加元素の濃縮層を形成し、濃縮がある程度進行すると六方晶化合物又は共晶組成となること、この六方晶化合物及び共晶組成は固体潤滑作用が優れており、高面圧下でも摺動特性が優れていることを利用している。

- 以下、各種化合物の耐焼付性を調べた基礎実験結果を説明する。
- 25 表1の組成をもつ合金板もしくは金属板を鑄造及び圧延により加工し、平衡状態図に示される六方晶化合物が形成されるように熱処理を行った。但し、共晶組成のNo. 3はこの熱処理を行わなかった。その後試験片(面積 1 cm^2 , 粗さ $1.0\sim 1.5\text{ }\mu\text{m Rz}$)に加工し、こ

れを次の条件の耐焼付試験に供した。

試験機：図2に示すピンオンディスク試験機

すべり速度：15 m/s

荷重：荷重漸増（ステップ式）500 N/10 min

油種：10W-30

油温：室温

相手材：S55C焼入れ（Hv550～650）、粗さ；0.5～0.8 $\mu\text{m Rz}$

図2において、5は給油パッド、6は油圧シリンダー、7は試験片、8はディスク、9はバランスウェイト、10はロードセルである。

試験結果を表1に示す。

表 1

No	組成 (wt%)				焼付荷重 (kg/mm ²)	物質構造
	Cu	Ag	Sn	その他		
1	—	72	28	—	860	h-Ag ₃ Sn (ε)
2	—	85	15	—	840	h-Ag-Sn (ζ)
3	—	3	97	—	900	Ag-Sn共晶
4	—	25	—	Cd=75	800	h-Ag-Cd (ε)
5	—	73	—	In=27	880	h-Ag ₃ In (ζ')
6	—	60	—	Mg=40	800	h-Mg ₃ Ag (ε)
7	—	73	—	Sb=27	820	h-Ag ₃ Sb (ε)
8	—	85	—	Sb=15	840	h-Ag-Sb (ζ)
9	—	87	—	Al=13	900	h-Ag-Al (ζ)
10	1	—	99	—	760	Cu-Sn共晶
11	15	—	—	Cd=85	800	h-Cd ₃ Cu (ε)
12	52	—	—	Cd=48	780	h-CdCu ₂
13	67	—	—	Sb=33	800	h-Cu _{4.5} Sb (ε)
14	—	—	95	Cd=5	820	h-Cd-Sn (β)
15	—	—	79	In=21	880	h-InSn ₄ (γ)
16	100	—	—	—	400	金属Cu
17	—	100	—	—	450	金属Ag
18	—	—	100	—	420	金属Sn
19	—	—	—	In=100	420	金属In

この表よりCu, Ag, Snなどの純金属よりも1~15の六方晶化合物もしくは共晶組成がおよそ1.5倍以上の耐焼付性をもつことがわかる。金属Ag (No. 17) 及び金属Sn (No. 18) は耐焼付性が優れないが、これらの金属結晶が微細に混合した共晶 (No. 3) は耐焼付性が優れている。このように異種元素共存による効果が認められる。一方、六方晶化合物は異種元素共存による効果とへき開性のため耐焼付性が向上していると考えられる。MoS₂, グラファイト、h-BNなどhcp構造の物質はへき開性を有するため、低摩擦特性を示し、この結果耐焼付性が向上するので、本発明の六方晶化合物がすぐれた耐焼付性を示すことは同じように考えられる。

さらに、表1のNo. 1 (h-Ag₃Sn), No. 3 (AgSn共晶), No. 10 (Cu-Sn共晶) につき摩擦係数及び耐凝着性を測定する基礎試験を行なった。

試験機：図3に示すバウデン・テーパー式スティックスリップ試験機

すべり速度：0.06 m/s

荷重：5 N

潤滑条件：オイル塗布

相手材：S U J 2 (直径8 mm)

図3において、11はピン、12は試験片、13はヒーターである。試験結果を表2に示す。

表 2

No	組成 (wt%)			スティックスリップ		凝着面積 (μm^2)
	Cu	Ag	Sn	発生温度 (°C)	発生時摩擦係数	
1	—	72	28	170	0.45	300
3	—	3	97	165	0.48	600
10	1	—	99	160	0.50	700
16	100	—	—	100	0.40	2000
17	—	100	—	180	0.50	500
18	—	—	100	160	0.50	1100

表 2 より六方晶化合物の No. 1 が最も凝着しがたいことが分かる。純 Ag (No. 17) はこれに次ぐ耐凝着性をもっている。純 Ag (No. 17)、No. 3 の共晶、No. 1 の六方晶化合物は優れた耐凝着性をもっており、純 Sn の耐凝着性は不良であり、また純 Cu の耐凝着性は最も不良である。

以上の基礎実験により、Ag 及び Sn は六方晶化合物もしくは共晶などをライニングの表面に形成することにより、ライニングの耐焼付性を高める最も有効な元素であることが判明した。

さらに研究を進めた結果、Ag、Sn などは使用前のライニング中で一旦固溶していることが重要であり、上記添加元素は使用前に二次相を形成してはならないことが分かった。具体的には後述の X 線回折条件で二次相が摺動に関係する合金の表面部位に認められてはならない。二次相が形成されている Cu 合金のマトリックスでは添加元素が平衡状態で固溶しているかあるいは非平衡状態で固溶しているのいずれにせよ、摺動後のランニング表面に濃縮し難い。

上記の Ag、Sn、Cd、In、Mg、Sb、Al などの元素に共通

する特長は（イ）銅と合金され易くかつ銅を著しく硬化させない、（ロ）劣化潤滑油に対する耐食性が良好である、（ハ）ライニング表面に濃縮され易い、（ニ）異種元素が共存した場合の摩擦係数、耐食性、非凝着性などの特性がすぐれている、（ホ）固溶が可能である、

5 （ヘ）析出し難い、（ト）六方晶化合物もしくは共晶を形成するなどである。

上記元素以外のCa, Naなどは（イ）を満足せず、Pbは（ロ）の面で採用できず、V, Wは質量が大きいために銅合金中を拡散し難く（ハ）を満足しない。また、Pb, Biは融点の差が大きいため製造中
10 の相分離を解消し難く、（ホ）を満足しない。

本発明においては添加元素が軸受として使用中の銅合金中にある程度の期間固溶状態を保っており、摩擦が進行する；軸とライニングの固体接触がひんぱんになるなどの状態に至ってから、添加元素がライニング摺動面で濃縮することが必要である。したがって、析出し易い添加元素
15 は容易に二次相を形成するために濃縮物の供給源となる固溶元素が不足する不都合を招くので、（ヘ）の特徴も重要であり、公知の析出型銅合金の添加元素は本発明からは除外されている。

（ト）の六方晶化合物は、例えばAg-Sn（ γ -ゼータ相）は重量比で85：15もしくはこの近傍組成のAg, Snが軸受の表面に存在
20 しかつこれらの量がCuの固溶限を越えており、かつ化合物生成のエネルギーが与えられることにより、軸受表面に形成される。このエネルギーはAg, SnがCu合金マトリックス中に固溶し、好ましくは過飽和に固溶しており、これらの元素の二次相がマトリックス中に形成されていないならば、通常の軸受の摺動条件の温度、例えば油温120℃以
25 上で与えられる。あるいは同等の条件で軸受を使用前に、軸からの圧力に相当する圧力を加えかつ油温に相当する熱を加え、使用中に相当する温度勾配を与える処理を行うこともできる。これらの元素は軸受の表面層に濃縮しその状態でも摺動性能は高められるが、さらにこれら元素の

一部が六方晶化合物を形成することにより摺動性能はさらに高められる。勿論六方晶化合物の割合が多くなるにつれて摺動性能はさらに高くなる。

(ト) の共晶は上記した六方晶と基本的に同じであるが特長的点を

- 5 Cu-Ag-Sn系 (Ag=3.5wt%, Sn=96.5wt%に比較的融点が高いAg, SnとSnの共晶点が存在する) について説明すると、Cu-Ag-Sn系合金に (過飽和に) 固溶したAg, Snが軸受表面層に濃縮すると、Ag, SnとSnがCuマトリックス表面に薄く、又は微細に存在する組織となり、表1、2に示されたように単独元
- 10 素よりも著しく優れた摺動特性が達成される。

上記した元素の平衡固溶量は、二元系合金は状態図 (M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGrawhill Book Company, New York, 1964) より定められる固溶量である。例えば、200℃付近でAgは0.1wt%, Snは1.3wt%, Cdは0.5wt%である。

- 15 また三元系合金では、上記元素の何れか1種が二元系合金の平衡固溶量を超えた組成の合金は非平衡固溶量の添加元素を含有しているものと実用的に扱ってよい。

本発明において添加元素を非平衡に固溶した銅合金の製造方法は casting 法またはアトマイズ法によることが好ましい。 casting 法の場合は溶湯を

- 20 100℃/分以上の冷却速度で冷却することにより添加元素を強制的に固溶させる方法によることができる。その後の工程では添加元素が析出しないような条件で加工などを行うことができるが、細心の条件管理が必要になるので連続 casting 帯などをそのままライニングとして使用することが好ましい。焼結法の場合は、アトマイズ粉は銅合金液体を高速冷却
- 25 し、その後焼結を添加元素の固溶温度域で行いその後例えば50℃/分以上の冷却速度で冷却を行う。上記添加成分以外には0.01~0.5%のPを脱酸剤もしくは焼結促進剤として添加することができる。

上記組成の残部はCuの他にSi、Oなどの銅に通常含まれる不純物

である。銅の純度は竿銅、電気銅、電解精製銅、OFHCなどいずれであってもよい。なお、不純物として許容されるSはCuに対して殆ど固溶度がないために、Cu-S系二次相として存在する。

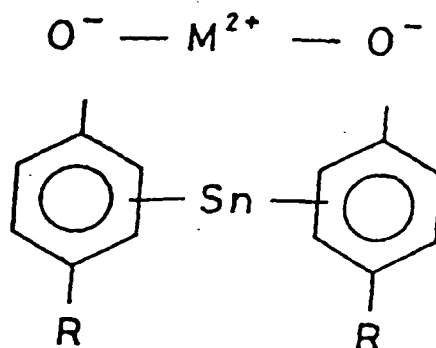
- 本発明の銅合金を焼結材料として使用する場合は、焼結空孔に樹脂を
- 5 含浸させることができる。この含浸樹脂としては摺動材料として使用されるほとんどの樹脂を使用することができるが、PI, PAI, PEI, PEEK, 芳香族PA, フェノール樹脂、エポキシ樹脂、PTFE、及び他のフッ素系樹脂(PFA, ETFE, FEP)などを好ましく使用することができる。樹脂の量は30~80体積%であるこ
- 10 とが好ましく、より好ましくは40~60体積%である。焼結材料の空孔率は70~20体積%であることが好ましく、より好ましくは60~40体積%である。PTFE及びその他のフッ素系樹脂を使用する場合は焼結材料の空孔率を小さく、好ましくは60~20%にすることができる。
- 15 含浸樹脂中に固体潤滑剤、耐摩耗性添加剤等も混合することができる。これらは具体的には、グラファイト、PTFE、Pb, Pb-Sn合金、フッ化カーボン、フッ化Pbなどの固体潤滑剤、 Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , クレイ、タルク、 TiO_2 , ムライト、炭化カルシウム、Zn, AlN, Fe_3P , Fe_2B , Ni_2B , FeB, 球
- 20 状カーボンなどの耐摩耗性添加剤、ガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウム繊維などの無機繊維、芳香族PAなどの有機繊維、SiCウイスカなどのウイスカ、Cu繊維、ステンレス繊維などの金属繊維である。

- 上記したすべり軸受用銅合金の圧延材もしくは焼結材を裏金に接着し
- 25 てすべり軸受とすることができる、また裏金に接着しないソリッド軸受とすることもできる。

本発明に係る銅合金は、エンジン各用種軸受、コンロッド軸受、その他の内燃機関用軸受に使用される。

摺動後のライニングの表面をSIMS（2次イオン質量分析Secondary Ion Mass Spectroscopy）法で添加元素を分析すると、これらが濃縮している領域が認められる。このような濃縮層は、1 μ m以下と非常に薄く、かつ添加元素が合金バルク中よりも例えば濃度比で1.3倍以上と高められており、かつ濃縮元素の一部が六方晶化合物または共晶となっている。なお濃度比が2倍以上の領域において六方晶化合物または共晶が形成され易い。さらに摺動が進むと、濃縮層が潤滑油中の硫黄と反応して耐焼付性を高める。

本発明に係るすべり軸受の潤滑に使用される潤滑油の基油及び添加剤は全く制限がない。添加剤として含有されることがある硫黄系添加剤は、（ポリ）サルファイド（スルフィド）、スルフォネート、スルフィネート、スルフェネート、下記構造式を有するフェネート系、（ジ）チオフォスフェート化合物、チオケトン、チオアセタール、チオカルボン酸とその誘導体、スルホキシドとその誘導体、スルフォニル、スルフィニル、スルフェニル、ZnDTP等の化合物がある。すなわち、これらの有機硫黄化合物は何れもすべり軸受の摺動温度である100～160℃において反応性がある硫酸系酸に分解し、銅合金表面の濃縮物と反応する。



図面の簡単な説明

図1は本発明に係るすべり軸受の構造を示す概念図である。

図2はピンオンディスク試験機の図である。

図3はバウデン・テーパー式スティックスリップ試験機の図である。

発明の実施形態

銅合金の説明に続いて、本発明に係るすべり軸受を模式図である図1を参照して説明する。

1は鋼板などよりなる裏金であり、2は裏金に圧接、焼結などにより接合されたライニングであり、オーバーレイは摩滅した結果ライニングの表面が露出されている。ライニング2の表面には $1\mu\text{m}$ 以下のAg, Snなどの濃縮した層3が形成されており、その領域内にさらにこれらの元素が高濃度に濃縮した層4が形成されている。その一部に六方晶化合物あるいは共晶組成4aが作られる。なお、共晶組成とは完全な共晶組成のみならず、過共晶及び亜共晶をも意味している。以下、六方晶化合物のあるいは共晶組成4aを便宜上六方晶化合物4aと称する。

裏金1は軟鋼板、合金鋼板あるいはその表面処理（ショットブラスト、酸洗、めっきなど）板である。

ライニング2は通常全体が本発明が特徴とする固溶体組織をもつ合金からなる。六方晶化合物4aはバルク2aから供給されたAg, Snなどが濃縮して化合物を形成したものであり、図1に示した状態よりさらにライニングが摩耗すると、より内部のバルク2aから供給されるAg, Snにより新しい濃縮層3が形成されるために、長期に亘ってすぐれた性能が発揮される。このような濃縮と化合物形成を可能にするためには、固溶元素が濃縮層3との界面及び近傍に存在することが必要である。ここで近傍とはライニングの摩滅量とAg, Snなどの移動距離に関連するが、自動車エンジン用軸受で前者を最大 $20\mu\text{m}$ とすると使用前ライニングの表面から約 $30\mu\text{m}$ 程度である。したがって、前記表面から $30\mu\text{m}$ より深い部分2bではAg, Snは一部析出していても本発明のすべり軸受の性能が低下することはない。

続いて、本発明が最も特徴とするオーバーレイについて説明する。

上述のように本発明による銅合金は耐焼付性は優れているが、使用面圧が高くなると濃縮層や六方晶化合物4aが十分に形成される前にアブ

レーシブな摩耗が起こり焼付の発生に至り易い。そこで、濃縮層などの形成が十分に進行した状態で軸と軸受の直接摺接をもたらすことができるようなオーバーレイはどのようなものか、実験と研究を行った。

まず、一般的な鉛系オーバーレイを試験したところ、潤滑油による腐食
5 が起こるために所望の性能は得られなかった。特に高い面圧では機械・化学的要因が複合して起こるメカノケミカル腐食が急速に進むことが分かった。すず系オーバーレイは鉛系オーバーレイより少しは性能がよいがやはり本質的な改良はもたらさなかった。樹脂系オーバーレイのうち樹脂-極圧剤系オーバーレイは、オーバーレイに結合された極圧剤の作用が潤滑
10 油中に添加された場合のように顕著でなく、樹脂-摩擦調節剤系オーバーレイで添加されるPbOなどによる摩擦調節作用によっては摩擦摩耗は少なくなるが、オーバーレイの耐焼付性が不足しているなどの知見を得た。よって、高い面圧下での耐食性について下記材質について試験検討した。

15 (a) MoS_2 : Pbのように潤滑油中のS分と反応して硫化物をつくる性質は MoS_2 にないために、 MoS_2 の腐食は起こり難い。一方剪断応力を受けると、 MoS_2 は劈開により摩耗してなじみ面を作る。よって、本発明が適用を意図するような高面圧条件では MoS_2 の劈開摩耗は多くなるが、ある程度なじみ面が形成されるとそれ以降は劈開摩
20 耗は遅くなる。このように軸との摺動面が摩耗に対して安定すると、有機酸などが侵入する欠陥、微視的凹凸、亀裂などが摺動面には少なくなり、腐食も起こり難くなると考えられる。このような機能をオーバーレイが発揮している過程で下地の銅合金のバルク層2aからAgなどの表面への濃縮が進行するので、オーバーレイが部分的に摩滅した際には濃縮層
25 の作用が発揮されることが期待される。

さらに、 MoS_2 はオイル中の水分と摩擦熱の下で反応し酸化され、 HS_2 などの硫黄含有ラジカルを生成する。このラジカルは、上記した濃縮層と反応する潤滑油中の硫黄と同様の作用を営む。

(b) 熱硬化性樹脂：潤滑油中の樹脂の摩耗は、主として、機械的破壊により進行するので、耐熱性が優れたポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂及び／またはフェノール樹脂を MoS_2 のバインダーとして使用することが耐食性及び耐久性の面で好ましい。具体的には、芳香族ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド又は芳香族ポリアミドイミド、あるいはこれらのジイソシアネート変性、BPDA変性、スルホン変性樹脂のワニスなどを使用することができる。オーバーレイの厚さは $1 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。オーバーレイ中の MoS_2 の含有量は上記(a)，(b)で述べた性質がバランスするように $55 \sim 95$ 重量%であり、より好ましくは $60 \sim 80$ 重量%である。

MoS_2 は平均粒径がフィッシュヤ法での測定で $1.5 \mu\text{m}$ 以下、特に $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

上記した MoS_2 及びポリアミドイミド樹脂以外の成分として下記の成分を総量で 10 重量%以下併用することができる。

(イ) グラファイト、 BN 、 WS_2 、 Pb などの固体潤滑剤。これらは潤滑作用を有し、グラファイトは劈開性を有するが、 MoS_2 の性能よりは劣り、 Pb を多量に使用すると腐食が著しくなるために 10 重量%を超えない量で使用することができる。

(ロ) 極圧剤。 ZnS 、 Ag_2S 、 CuS 、 FeS 、 FeS_2 、 Sb_3S_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 Cd 等の如き硫黄含有金属化合物、チラウム類、モルフォリン・ジサルファイド、ジチオ酸塩、スルフィド類、スルフォキサイド類、スルホン酸類、チオフオスフィネート類、チオカーボネート類、ジチオカーボメート類、アルキルチオカルボマイル類、硫化オレフィンなどの硫黄含有化合物、塩素化炭化水素等のハロゲン系化合物、ジチオリン酸亜鉛などのチオリン酸塩やチオカルバミン酸モリブデン等の有機モリブデン化合物等をオーバーレイ中に添加して潤滑油を保持させ、焼付を防止する。極圧剤の平均粒径は好ましくは 5

μm 以下、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。極圧剤の添加量は $0.5\sim 10$ 重量%、より好ましくは $1\sim 5$ 重量%である。

(ハ) 摩擦調整剤： CrO_2 ， Fe_3O_4 ， PbO ， ZnO ， CdO ， Al_2O_3 ， SiO_2 ， SnO_2 などの酸化物や SiC ， Si_3N_4 などの化合物をオーバーレイに添加してアブレイシブな摩耗が起こり難くすることができる。摩擦調整剤の平均粒径は好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。摩擦調整剤の添加量は $0.3\sim 10$ 重量%、より好ましくは $0.5\sim 5$ 重量%である。

オーバーレイを施す銅合金の表面は、ショットブラスト、エッチング、溶射、切削による溝加工、化成処理などの化学処理により粗面化することが必要である。粗さは R_z 約 $1\sim 10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2\sim 6\mu\text{m}$ である。粗面化の一つ方法である溝加工では、ボーリング、ブローチなどにより銅合金表面に摺動方向に伸びる溝を形成することができる。溝を形成後ショットブラスト等により溝山の高さを低くして上記粗さとすることが好ましい。

以下、実施例により本発明をより詳しく説明する。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1

表 3 に組成を示す銅合金アトマイズ粉末（粒径 $150\mu\text{m}$ 以下）を $1000^\circ\text{C}/\text{秒}$ の溶湯冷却速度で作製し、この粉末を板厚 1.5mm の鋼板（SPCC）に厚さが 2mm となるように散布し、水素ガス雰囲気中で 850°C 、 10 分の条件で焼結し、その後 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却した。得られた焼結材を圧延し（板厚減少率 7% ）、焼結層の厚さが 0.3mm のバイメタル状軸受素材を製造した。実施例及び比較例を焼付試験開始前に X 線回折（条件： Cu 管球、 30KV 、 150mA ）を行った結果、 Cu のピークのみが認められ、 Ag ， Sn は固溶体として存在することが分かった。銅合金は焼結後の表面粗さは $R_z 0.5$

μm であり、いくつかの供試材についてはショットブラストを行って表面粗さを R_z $4\mu\text{m}$ 及び $15\mu\text{m}$ に粗面化した。その後ポリアミドイミド樹脂と MoS_2 粉末（平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）を表3に示す割合で混合し銅合金の粗面化面に塗布し、 270°C で焼付を行い厚さが $6\mu\text{m}$ のオーバーレイを形成した。

バイメタル素材を動荷重試験用試験片に加工し、回転数 3000rpm 、潤滑油（ $7.5\text{W}-30$ ， 140°C ）の条件で荷重を30分毎に 10MPa ずつ増加させて、焼付荷重を求めまた焼付発生時の表面をオージェ分析して表層濃度をバルクにおける濃度の比率として求めた結果を表3に示す。

また、実施例の試料No. 1につき20時間摺動後の表層を上記条件でX線回折した。ところでASTMによる六方晶の Ag_3Sn のX線回折データ（4-0800，MINOR CORRECTION版）は、
 $d=2.29\text{nm}$ ； $I/I_1=100$ ， $d=2.39\text{nm}$ ， $I/I_1=80$ ； $d=1.76\text{nm}$ ， $I/I_1=80$ ； $d=2.36\text{nm}$ ， $I/I_1=60$ であり、このデータと図に示す測定結果がよく一致していたので、表層には $\epsilon\text{-Ag}_3\text{Sn}$ が生成されていることが確認された。

表3

No	銅 合 金				オーバレイ (%)	焼付面圧 (MPa)
	全体組成 (%)	表層濃縮比		表面粗さ (μm)		
		Sn	Ag			
1	Cu-1Ag-5Sn	1.6	2.1	4	PAI-70MoS ₂	100MPa 以上
2	Cu-1Ag-5Sn	1.7	2.2	4	PAI-55MoS ₂	100MPa
3	Cu-1Ag-5Sn	1.6	2.2	4	PAI-90MoS ₂	90MPa
4	Cu-2Ag-6Sn	2.1	4.7	4	PAI-90MoS ₂	90MPa
5*	Cu-1Ag-5Sn	1.6	2.0	0.5	PAI-40MoS ₂	60MPa
6*	Cu-1Ag-5Sn	1.7	2.1	15	PAI-70MoS ₂	70MPa
7*	Cu-1Ag	1.0	—	4	PAI-70MoS ₂	70MPa
8*	Cu-10Sn	—	9.1	4	PAI-70MoS ₂	60MPa

備考：表中の* は比較例であることを示す。

表3において、比較例5は銅合金表面が粗面化されていないために、比較例6は銅合金表面が粗すぎるために、比較例7はSnが添加されておらず、また比較例8はAが添加されていないために、いずれも耐焼付性が不良である。これに対して、本発明の実施例1～4はいずれも優れた耐焼付性を示している。

実施例2

実施例1のNo. 1の銅合金に下記元素を添加して実施例1と同様に試験を行ったところ以下の結果が得られた。

- 1% Al - 焼付面圧 90 MPa
- 0.5% Sb - 焼付面圧 100 MPa
- 10% In - 焼付面圧 100 MPa 以上
- 2% Mg - 焼付面圧 90 MPa
- 2% Cd - 焼付面圧 90 MPa

実施例3

- 15 実施例1のNo. 1のオーバーレイに極圧剤としてZnSを3重量%添加して同様に試験を行ったところ焼付面圧は120 MPaとなった。

実施例4

- 20 実施例1のNo. 1のオーバーレイに摩擦調整剤としてPbOを3重量%添加して同様に試験を行ったところ焼付面圧は120 MPaとなった。

従来例1

本書面第2頁で説明したケルメット軸受につき実施例1と同様の試験を行ったところ焼付面圧は70 MPaとなった。

25 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明はすべり軸受は高面圧で動作される内燃機関用などの部品として画期的なものであるので、その利用価値は高い。また、面圧が通常の内燃機関であっても本発明のすべり軸受を使用

すると軸の精度が低くとも良いという利点がある。

請 求 の 範 囲

1. Ag 0.1～2重量%及びSn 1～10重量%を必須元素として含有し、残部が実質的にCuからなる銅合金を裏金に接着し、該銅合金の裏金と反対側に位置する粗さ(R_a)約0.5～約10μmの粗面化面をMoS₂を55～95重量%含有するポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂からなる群より選択された少なくとも1種の熱硬化性樹脂で被覆してなり、前記銅合金の少なくとも摺動面近傍において前記Ag及びSnがCuマトリックス中に固溶され、かつこれらの元素が二次相を実質的に形成していず、さらに前記Ag及びSnの濃縮層、あるいはこれらの元素どうしのもしくはこれらの元素とCuとの六方晶化合物もしくは共晶を含有する層が、銅合金の摺動面のうち少なくとも相手軸と直接摺動する面に形成されていることを特徴とする内燃機関用すべり軸受。

2. 前記銅合金が、さらにSb, In, Al, Mg及びCdからなる群より選択される少なくとも1種の添加元素を10重量%以下含有し、前記摺動面近傍において前記必須元素及び前記添加元素がCuマトリックス中に固溶され、これらの元素が二次相が実質的に形成していず、前記必須元素及び前記添加元素の濃縮層、あるいはこれらの元素どうしのもしくはこれらの元素とCuとの六方晶化合物もしくは共晶を含有する層が、銅合金の摺動面のうち少なくとも相手軸と直接摺動する面に形成されていることを特徴とする請求項1記載の内燃機関用すべり軸受。

3. 前記素面化面が、摺動方向に伸びる溝により形成されている請求項1又は2記載の内燃機関用すべり軸受。

4. 前記素面化面が、ショットブラスト、エッチング、溶射又は化学処理などにより形成されている請求項1又は2記載の内燃機関用すべり軸受。

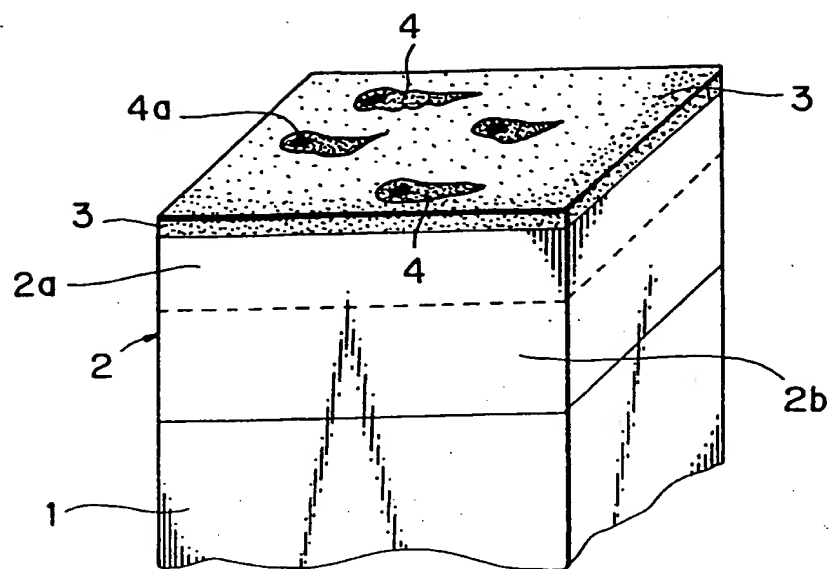
5. 前記素面化面が、摺動方向に伸びる溝の表面をショットブラスト、エッチング、溶射又は化学処理することにより形成されている請求項

1又は2記載の内燃機関用すべり軸受。

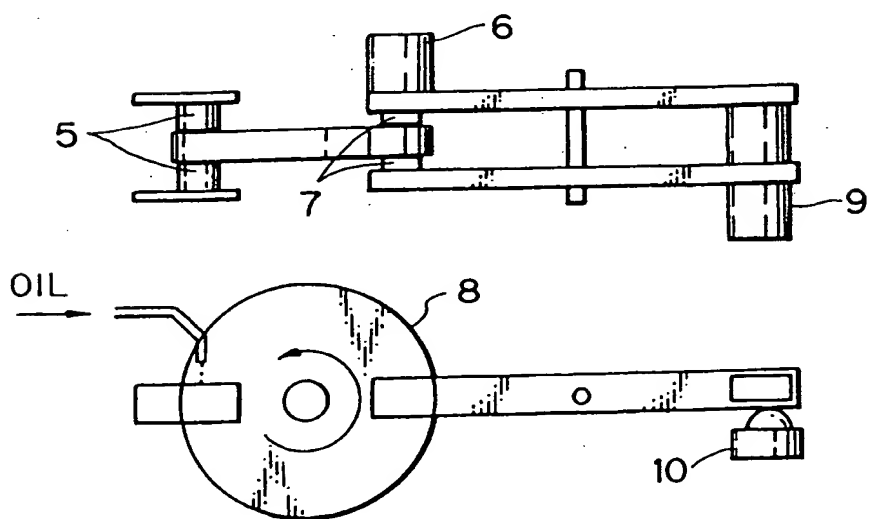
6. 前記M₂ S₂の平均粒径が15 μm以下である請求項1から5までの何れか1項記載の内燃機関用すべり軸受。

7. 前記被覆層が10重量%以下の固体潤滑剤、極圧剤及び摩擦調整剤の1種以上をさらに含有する請求項1から6までの何れか1項記載の内燃機関用すべり軸受。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

